

JP-A No. 2003-49100

[Abstract]

[Problem]

To provide an image-forming coloring composition capable of forming the image having excellent hue and high fastness under various types of use conditions and environmental conditions, an inkjet recording ink, and an inkjet recording method.

[Means for Resolution]

Provided are the coloring composition for forming the image containing an azo dye, having at least one phosphono group in a dye molecule, in which an aromatic nitrogen-containing 6-membered heterocycle is allowed to be a coupling component, the inkjet recording ink using the composition, and the inkjet recording method.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-49100
(P2003-49100A)

(43) 公開日 平成15年2月21日 (2003.2.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		C 0 9 B 29/42	B 4 J 0 3 9
C 0 9 B 29/42		67/20	K
67/20		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
		審査請求 未請求 請求項の数5	O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2001-237903 (P2001-237903)

(22) 出願日 平成13年8月6日 (2001.8.6)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 藤原 淑記

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 矢吹 嘉治

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成用着色組成物、インクジェット記録用インク、およびインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 良好な色相を有し、各種使用条件、環境条件下に於いて堅牢性の高い画像を形成可能な、画像形成用着色組成物、インクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法の提供。

【解決手段】 染料分子中に少なくとも一つのホスホノ基を有する、芳香族含窒素6員複素環をカップリング成分とするアゾ染料を含有する画像形成用着色組成物、この組成物を用いたインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法が提供される。

1

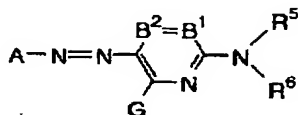
【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族含窒素6員複素環をカップリング成分とするアゾ染料であって、該染料分子中に少なくとも一つのホスホノ基を有するアゾ染料を含有することを特徴とする画像形成用着色組成物。

【請求項2】 アゾ染料が下記一般式(1)で表されることを特徴とする請求項1に記載の画像形成用着色組成物。

一般式(1)

【化1】



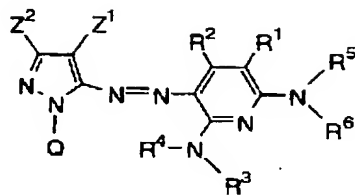
上記一般式(1)中：Aは、5員複素環ジアゾ成分A-NH₂の残基を表す。B¹およびB²は、各々=CR¹、-CR²=を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が=CR¹または-CR²=を表す。R⁵、R⁶は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。各基は更に置換基を有していてもよい。G、R¹、R²は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルおよびアリールチオ基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、または複素環チオ基を表す。各基は更に置換されていてもよい。また、R¹とR⁵、あるいはR⁵とR⁶が結合して5～6員環を形成してもよい。ただし、一般式(1)中、少なくとも一つのホスホノ基を有する。

【請求項3】 アゾ染料が下記一般式(2)で表されることを特徴とする請求項1または2に記載の画像形成用着色組成物。

一般式(2)

【化2】

2



一般式(2)中：Z¹は、ハメットの置換基定数σ_p値が0.20以上の電子吸引性基を表す。Z²は、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。R¹、R²、R⁵、R⁶は、一般式(1)の場合と同義である。R³、R⁴は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基またはスルファモイル基を表す。Qは、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。上記Z¹、Z²、R¹～R⁶、Qの各基は、更に置換基を有していてもよい。ただし、一般式(2)中、少なくとも一つのホスホノ基を有する。

【請求項4】 請求項2または3に記載の着色組成物からなることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項5】 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に、請求項4に記載のインクジェット記録用インクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、芳香族含窒素複素環アゾ染料を含む画像形成等に用いられる着色組成物、インクジェット記録用インク、およびインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、画像記録材料としては、特にカラー画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式の記録材料、感熱転写方式の記録材料、電子写真方式の記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用されている。また、撮影機器ではCCDなどの撮像素子において、ディスプレイではLCDやPDPにおいて、カラー画像を記録・再現するためにカラーフィルターが使用されている。これらのカラー画像記録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像を再現あるいは記録するために、いわゆる加法混色法や減法混色法の3原色の着色剤(染料や顔料)が使用されているが、好ましい色再現域を実現できる吸収特性を有し、且つさまざまな使用条件、環境条件に耐えうる堅牢な着色剤がないのが実状であり、改善が強く望まれている。

【0003】インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。インクジェット記録方

法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニユアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式が有り、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶解型）インクが用いられる。

【0004】このようなインクジェット記録用インクに用いられる着色剤に対しては、溶剤に対する溶解性あるいは分散性が良好なこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス（NO_x、オゾン等の酸化性ガスの他 SO_x など）に対して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更には、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす着色剤を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好なマゼンタ色相を有し、光、湿度、熱に対して堅牢であること、なかでも多孔質の白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に印字する際には環境中のオゾンなどの酸化性ガスに対して堅牢であることが強く望まれている。

【0005】上記の各用途で使用する着色剤には、共通して次のような性質を具備している必要がある。即ち、色再現性上好ましい吸収特性を有すること、使用される環境条件下における堅牢性、例えば耐光性、耐熱性、耐湿性、オゾンなどの酸化性ガスに対する耐性、その他亜硫酸ガスなどの耐薬品堅牢性が良好であること、モル吸光計数が大きいこと等である。

【0006】従来、アゾ染料のカップリング成分としてフェノール、ナフトール、アニリン等が広く使用されてきている。これらのカップリング成分により得られる色相の良好なアゾ染料として、特開平 11-209673 号公報、特許第 3020660 号明細書等に開示された染料が知られているが、光堅牢性が劣るという問題点を有する。これを改良するものとして最近良好な色相を有し光堅牢性を向上させた着色剤が特願 2000-220649 号明細書に開示されている。しかしこれらの公報や明細書で知られている着色剤は、何れもオゾンなどの酸化性ガスに対する堅牢性は極めて不十分である。本願に係わる発明者らはオゾン等の酸化性ガスに対して堅牢な着色剤を開発すべく、従来のフェノール、ナフトール、アニリン等のカップリング成分から脱却して、含窒素ヘテロ環化合物をカップリング成分として使用するという考えに至った。これまで、ピリジン、ピラジンをカップリング成分とするアゾ染料に関する特許出願としては、特開昭 49-74718 号、EP 23309 号、DE 2

513949 号、DE 2832020 号、DE 2525505 号等が知られているが、当時これらの染料をインクジェットなどの画像形成に用いることは知られていなかったばかりか、これらに記載されているアゾ染料では、光、熱、湿度および環境中の活性ガスなどに対しての堅牢性が不十分であり、かつ、マゼンタ染料としては色相も不十分であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与え、インクジェットなどの印刷用のインク、各種繊維の染色のための染色液などの調製に好ましく用いることができる画像形成用着色組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができるインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法を提供することにある。

【0008】

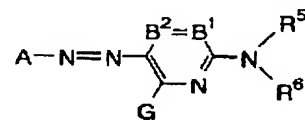
【課題を解決するための手段】本発明者らは、良好な色相を有し、且つ光およびオゾンに対する堅牢性の高い染料を目指して各種染料化合物誘導体を詳細に検討したところ、芳香族含窒素 6 員複素環をカップリング成分とするアゾ染料によって上記問題点を解決可能であることを見出した。即ち、本発明によれば下記構成の画像形成用着色組成物、インクジェット記録用インク、およびインクジェット記録方法が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

1. 芳香族含窒素 6 員複素環をカップリング成分とするアゾ染料であって、該染料分子中に少なくとも一つのホスホノ基を有するアゾ染料を含有することを特徴とする画像形成用着色組成物。
2. アゾ染料が下記一般式（1）で表されることを特徴とする上記 1 に記載の画像形成用着色組成物。

一般式（1）

【0009】

【化 3】



【0010】上記一般式（1）中：A は、5 員複素環ジアゾ成分 A-NH₂ の残基を表す。B¹ および B² は、各々 =CR¹、-CR²= を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が =CR¹ または -CR²= を表す。R⁵、R⁶ は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはス

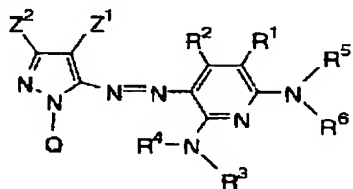
ルファモイル基を表す。各基は更に置換基を有していてもよい。G、R¹、R²は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルもしくはアリールチオ基、アルキルおよびアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、または複素環チオ基を表す。各基は更に置換されていてもよい。また、R¹とR⁵、あるいはR⁵とR⁶が結合して5～6員環を形成してもよい。ただし、一般式(1)中、少なくとも一つのホスホノ基を有する。

3. アゾ染料が下記一般式(2)で表されることを特徴とする上記1または2に記載の画像形成用着色組成物。

一般式(2)

【0011】

【化4】



【0012】一般式(2)中：Z¹は、ハメットの置換基定数σ_p値が0.20以上の電子吸引性基を表す。Z²は、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。R¹、R²、R⁵、R⁶は、一般式(1)の場合と同義である。R³、R⁴は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基またはスルファモイル基を表す。Qは、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。上記Z¹、Z²、R¹～R⁶、Qの各基は、更に置換基を有していてもよい。ただし、一般式(1)中、少なくとも一つのホスホノ基を有する。

4. 上記2または3に記載の着色組成物からなることを特徴とするインクジェット記録用インク、感熱記録材料、カラートナー、またはカラーフィルター。

5. 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に、上記4に記載のインクジェット記録用インクを用いて画像形成することとを特徴とする

インクジェット記録方法。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

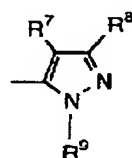
〔アゾ染料〕まず、本発明における上記一般式(1)で表されるアゾ染料について詳細に説明する。一般式

(1)において、Aは5員複素環ジアゾ成分A-NH₂の残基を表す。該5員複素環のヘテロ原子の例にはN、O、およびSを挙げることができる。好しくは含窒素5員複素環であり、複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。Aの好ましい複素環の例には、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環を挙げることができる。各複素環基は更に置換基を有していてもよい。なかでも、下記一般式(a)から(f)で表されるピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環が好ましい。

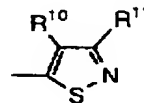
【0014】

【化5】

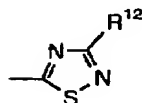
(a)



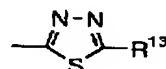
(b)



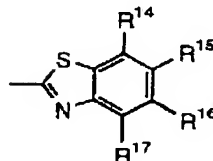
(c)



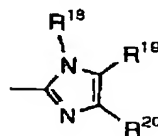
(d)



(e)



(f)



【0015】上記一般式(a)～(f)のR⁷～R²⁰は、後に説明する置換基G、R¹、R²と同じ置換基を表す。上記一般式(a)～(f)のうち、好ましいのは一般式(a)、(b)で表されるピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましいのは一般式(a)で表されるピラゾール環である。B¹およびB²は、各々=C R¹、-C R²=を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が=C R¹または-C R²=を表すが、各々=C R¹、-C R²=を表すものがより好ましい。R⁵、R⁶は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル

もしくはアリアルスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していてもよい。

R⁵、R⁶で表される好ましい置換基は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルもしくはアリアルスルホニル基を挙げることができる。さらに好ましくは水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリアルスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリアル基、複素環基である。各基は更に置換基を有していてもよい。ただし、R⁵、R⁶が同時に水素原子であることはない。

【0016】G、R¹、R²は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリアルスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルもしくはアリアルチオ基、アルキルもしくはアリアルスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルもしくはアリアルスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、または複素環チオ基を表し、各基は更に置換されていてもよい。

【0017】Gで表される好ましい置換基としては、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アシルオキシ基、複素環オキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリアルチオ基、および複素環チオ基が挙げられ、より好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、またはアシルアミノ基であり、なかでも水素原子、アリアルアミノ基、アミド基が最も好ましい。各基は更に置換基を有していてもよい。

【0018】R¹、R²で表される好ましい置換基としては、水素原子、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、およびシアノ基を挙げることができる。各基は更に置換基を有していてもよい。R¹とR⁵あるいはR⁵とR⁶が結合して5～6員環を形成してもよい。A、R¹、R²、R⁵、R⁶、Gで表される各置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記G、R¹、R²で挙げた置換基を挙げることができる。一般式(1)で表さ

れるアゾ染料が水溶性染料である場合には、A、R¹、R²、R⁵、R⁶、G上のいずれかの位置に置換基としてホスホ基に加えて他のイオン性親水性基をさらに有することが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基および4級アンモニウム基等が含まれる。該イオン性親水性基としては、カルボキシル基およびスルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウムイオン)が含まれる。

【0019】以下、G、R¹、R²およびR⁵、R⁶で表される置換基について詳しく説明する。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

【0020】本明細書において、脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。脂肪族基は、分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、1～20であることが好ましく、1～16であることがさらに好ましい。アラルキル基および置換アラルキル基のアリアル部分はフェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。脂肪族基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、およびアリル基を挙げることができる。

【0021】本明細書において、芳香族基は、アリアル基および置換アリアル基を意味する。アリアル基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。芳香族基の炭素原子数は6～20であることが好ましく、6～16がさらに好ましい。芳香族基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

【0022】本明細書において、複素環基には、置換基を有する複素環基および無置換の複素環基が含まれる。複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。複素環基としては、5員または6員環の複素環基が好ましい。置換基の例には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキル及びアリアルスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基などが含まれる。複素環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル

基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基および2-フリル基が含まれる。

【0023】カルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0024】アルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

【0025】アリアルオキシカルボニル基には、置換基を有するアリアルオキシカルボニル基および無置換のアリアルオキシカルボニル基が含まれる。アリアルオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～12のアリアルオキシカルボニル基が好ましい。置換基には、イオン性親水性基が含まれる。アリアルオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0026】複素環オキシカルボニル基には、置換基を有する複素環オキシカルボニル基および無置換の複素環オキシカルボニル基が含まれる。複素環オキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～12の複素環オキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環オキシカルボニル基の例には、2-ピリジルオキシカルボニル基が含まれる。

【0027】アシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。アシル基としては、炭素原子数が1～12のアシル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

【0028】アルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、炭素原子数が1～12のアルコキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0029】アリアルオキシ基には、置換基を有するアリアルオキシ基および無置換のアリアルオキシ基が含まれる。アリアルオキシ基としては、炭素原子数が6～12のアリアルオキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。アリアルオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0030】複素環オキシ基には、置換基を有する複素

環オキシ基および無置換の複素環オキシ基が含まれる。複素環オキシ基としては、炭素原子数が2～12の複素環オキシ基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。複素環オキシ基の例には、3-ピリジルオキシ基、3-チエニルオキシ基が含まれる。

【0031】シリルオキシ基としては、炭素原子数が1～12の脂肪族基、芳香族基が置換したシリルオキシ基が好ましい。シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシが含まれる。

【0032】アシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基としては、炭素原子数1～12のアシルオキシ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0033】カルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0034】アルコキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルオキシ基および無置換のアルコキシカルボニルオキシ基が含まれる。アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニルオキシ基が好ましい。アルコキシカルボニルオキシ基の例には、メトキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0035】アリアルオキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアリアルオキシカルボニルオキシ基および無置換のアリアルオキシカルボニルオキシ基が含まれる。アリアルオキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が7～12のアリアルオキシカルボニルオキシ基が好ましい。アリアルオキシカルボニルオキシ基の例には、フェノキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0036】アミノ基には、無置換のアミノ基およびアルキル基、アリアル基または複素環基で置換されたアミノ基が含まれ、アルキル基、アリアル基または複素環基は、さらに置換基を有していてもよい。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～6のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。アリアルアミノ基には、置換基を有するアリアルアミノ基および無置換のアリアルアミノ基が含まれる。アリアルアミノ基としては、炭素原子数が6～12のアリアルアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アリアルアミノ基の例としては、アニリノ基および2-クロロアニリノ基が含まれる。

【0037】アシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアシルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノ基および3, 5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

【0038】ウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1～12のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0039】スルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基の例には、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0040】アルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0041】アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基および無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0042】アルキル及びアリールスルホニルアミノ基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニルアミノ基、および無置換のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が含まれる。スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～12のスルホニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。スルホニルアミノ基の例には、メタンスルホニルアミノ基、N-フェニル-メチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、および3-カルボキシフェニルスルホニルアミノ基が含まれる。

【0043】複素環スルホニルアミノ基には、置換基を有する複素環スルホニルアミノ基および無置換の複素環スルホニルアミノ基が含まれる。複素環スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～12の複素環スルホニ

ルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルホニルアミノ基の例には、2-チオフェンスルホニルアミノ基、3-ピリジンスルホニルアミノ基が含まれる。

【0044】アルキル、アリール及び複素環チオ基には、置換基を有するアルキル、アリール及び複素環チオ基と無置換のアルキル、アリール及び複素環チオ基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基としては、炭素原子数が1～12のものが好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基の例には、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0045】アルキルおよびアリールスルホニル基には、置換基を有するアルキルおよびアリールスルホニル基、無置換のアルキルおよびアリールスルホニル基が含まれる。アルキルおよびアリールスルホニル基の例としては、それぞれメチルスルホニル基およびフェニルスルホニル基を挙げることができる。

【0046】複素環スルホニル基には、置換基を有する複素環スルホニル基および無置換の複素環スルホニル基が含まれる。複素環スルホニル基としては、炭素原子数が1～12の複素環スルホニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルホニル基の例には、2-チオフェンスルホニル基、3-ピリジンスルホニル基が含まれる。

【0047】アルキルおよびアリールスルフィニル基には、置換基を有するアルキルおよびアリールスルフィニル基、無置換のアルキルおよびアリールスルフィニル基が含まれる。アルキルおよびアリールスルフィニル基の例としては、それぞれメチルスルフィニル基およびフェニルスルフィニル基を挙げることができる。

【0048】複素環スルフィニル基には、置換基を有する複素環スルフィニル基および無置換の複素環スルフィニル基が含まれる。複素環スルフィニル基としては、炭素原子数が1～12の複素環スルフィニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルフィニル基の例には、4-ピリジンスルフィニル基が含まれる。

【0049】スルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジ- (2-ヒドロキシエチル) スルファモイル基が含まれる。

【0050】本発明において、特に好ましいアゾ染料は、一般式(1)が一般式(2)で表されるものである。式中、Z¹はハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基を表す。Z¹は σ_p 値が0.30以上の電子吸引性基であるのが好ましく、0.45以上の電子吸引性基であるのが更に好ましく、0.60以上の電

子吸引性基であるのが特に好ましいが、1.0を超えないことが好ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子吸引性置換基を挙げることができるが、なかでも、炭素数2～12のアシル基、炭素数2～12のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～12のアルキルスルホニル基、炭素数6～18のアリールスルホニル基、炭素数1～12のカルバモイル基及び炭素数1～12のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1～12のアルキルスルホニル基、炭素数6～18のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

【0051】 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 は、一般式(1)の場合と同義である。 R^3 、 R^4 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。これらの基の詳細は、前記G、 R^1 、 R^2 の説明中にあるものと同様である。なかでも、水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が特に好ましい。 Z^2 は、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。Qは、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。なかでも、Qは5～8員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましい。この5～8員環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。そのなかでも、特に芳香族基、複素環基が好ましい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子および炭素原子が挙げられる。5～8員環の具体例としては、例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサン環、スルホラン環およびチアン環等が挙げられる。

【0052】一般式(2)で説明した各基は更に置換基を有していてもよい。これらの各基が更に置換基を有する場合、該置換基としては、一般式(1)で説明した置換基、G、 R^1 、 R^2 で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

【0053】A、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、G上のいずれかの位置に置換基としてホスホノ基に加えて他のイオン性親水性基をさらに有することが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基および4級アンモニウム基等が含まれる。該イオン性親水性基としては、カルボキシル基およびスルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスル

ホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウムイオン)が含まれる。

【0054】ここで、置換基 Z^1 に関連して、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 σ_p 値について説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(McGraw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年(南光堂)に詳しい。尚、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σ_p により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に包まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。また、本発明の一般式(1)および(2)の中には、ベンゼン誘導体ではない物も含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく σ_p 値を使用する。本発明において、 σ_p 値をこのような意味で使用する。

【0055】ハメット置換基定数 σ_p 値が0.60以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル基、アリールスルホニル基(例えばベンゼンスルホニル基))を例として挙げることができる。ハメット σ_p 値が0.45以上の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基(例えばアセチル基)、アルコキシカルボニル基(例えばドデシルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、m-クロロフェノキシカルボニル)、アルキルスルフィニル基(例えば、n-プロピルスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例えばフェニルスルフィニル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N、N-ジメチルスルファモイル)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル)を挙げることができる。

【0056】ハメット置換基定数 σ_p 値が0.30以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N、N-ジブチルカルバモイル)、ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロロメチルオキシ)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、ペンタフロロフェニルオキシ)、スルホニルオキシ基

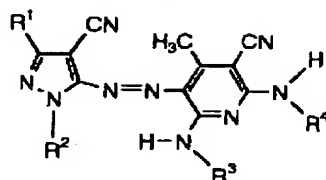
(例えばメチルスルホニルオキシ基)、ハロゲン化アルキルチオ基 (例えば、ジフロロメチルチオ基)、2つ以上の σp 値が 0.15 以上の電子吸引性基で置換されたアリール基 (例えば、2, 4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル)、および複素環 (例えば、2-ベンゾキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル) を挙げることができる。 σp 値が 0.20 以上の電子吸引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0057】前記一般式 (1) で表されるアゾ染料として特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

(イ) R^5 および R^6 は、好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、 R^5 および R^6 が共に水素原子であることは無い。

(ロ) G は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アシルアミノ基であり、最も好ましくは水素原子、アミノ基、アシルアミノ基である。

*



染料	R^1	R^2	R^3	R^4
a-1				
a-2				
a-3				
a-4				
a-5				

【0061】

【表 2】

* (ハ) A は、好ましくはピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環であり、さらに好ましくはピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。

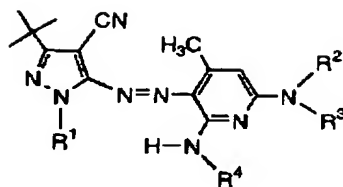
(ニ) B^1 および B^2 は、それぞれ $=CR^1-$ 、 $-CR^2=$ であり、 R^1 、 R^2 は、各々好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、シアノ基、カルバモイル基である。

【0058】尚、一般式 (1) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも 1 つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0059】前記一般式 (1) で表されるアゾ染料の具体例を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ染料は、下記の例に限定されるものではない。

【0060】

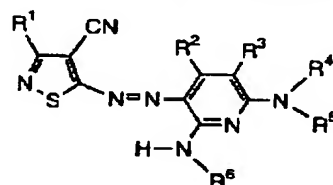
【表 1】



染料	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a-6				
a-7				
a-8				
a-9				

【0062】

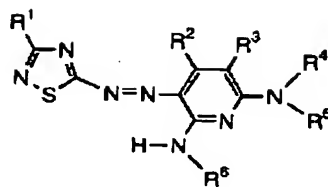
* * 【表3】



染料	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
b-1	CH ₃	CH ₃	CN	H		
b-2	CH ₃	CH ₃	CN	H		
b-3	CH ₃	CH ₃	CONH ₂	H		
b-4	CH ₃	CH ₃	H			

【0063】

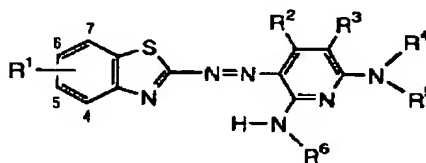
【表4】



染料	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
c-1	-SCH ₃	CH ₃	CN	H	C ₂ H ₅ PO(OH) ₂	-PO(OH) ₂
c-2		H	CONH ₂	H	-SO ₃ K	-PO(OH) ₂
c-3	-S-CH ₂ -SO ₃ K	CH ₃	H		-PO(OH) ₂	-SO ₃ K

【0064】

* * 【表5】



染料	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
d-1	5-Cl	CH ₃	CONH ₂	H	C ₂ H ₅ PO(OH) ₂	C ₂ H ₅ PO(OH) ₂
d-2	5,6-diCl	H	H		-SO ₃ Na	-SO ₃ Na
d-3	5,6-diCl	CH ₃	H			COCH ₃
d-4	5-CH ₃	H	CN	H	-PO(OH) ₂	-SO ₃ K

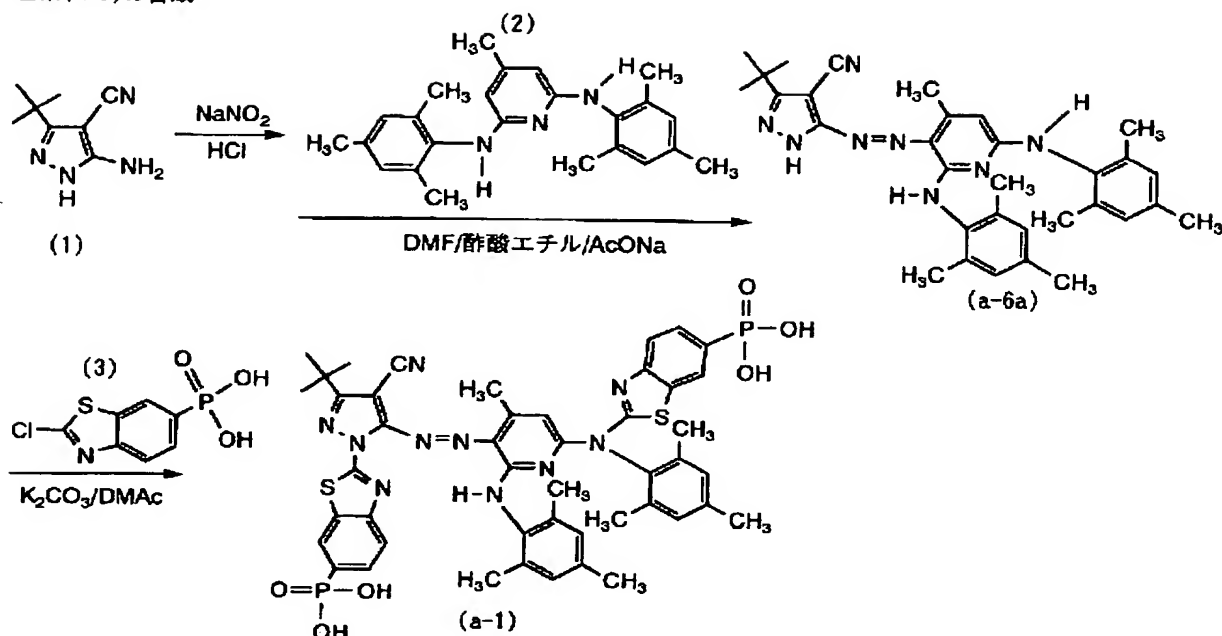
【0065】以下に一般式(1)で表されるアゾ染料の合成例を挙げる。

〔合成例1〕：染料(a-6)の合成

【0066】

【化6】

色素(a-6)の合成



【0067】＜中間体（a-6a）の合成＞5-アミノ-3-tert-ブチル-4-シアノピラゾール（1）8 g（48.7mmol）、濃塩酸15ml、水50mlを内温5度で攪拌し、亜硝酸ナトリウム3.36 g（48.7mmol）を10分間で分割添加した。そのまま10分間攪拌後、カップリング成分（2）14.6 g（40.6mmol）に酢酸ナトリウム50 g、ピロジン50mlを加えて攪拌し、内温5度で冷却してあった三つ口フラスコに上記ジアゾニウム塩を10分間で加えた。ジアゾニウム塩添加後、さらに反応液をそのまま30分攪拌した後、飽和食塩水300mlを加え、析出した染料（a-6a）を濾別した。収量24.2 g、収率93%。

＜染料（a-6）の合成＞染料（a-6a）10.7 g (20mmol) に、ヘテリル化剤(3) 15 g (60mmol)、炭酸カリウム8.8 g、DMAc50mlを加え、100℃で3時間加熱撹拌した。反応終了後、室温まで冷却し、1NHCl水溶液200mlを加え、析出した染料（a-6）を濾別した。さらにこの粗結晶をアセトニトリルで再結晶した。収量15.4 g、収率80%。 $\lambda_{\max}=558\text{nm}$ (DMF溶液) $m/z(\text{posi})=960$

【0068】一般式（１）あるいは（２）で表されるアゾ染料（以下、「本発明の染料」ともいう）の用途とし 40
ては、画像、特にカラー画像を形成するための画像記録材料が挙げられ、具体的には、インクジェット方式記録材料である。本発明の染料は、その用途に適した溶解性、分散性、熱移動性などの物性を、置換基で調整して使用する。また、本発明の染料は、用いられる系に応じて溶解状態、乳化分散状態、さらには固体分散状態でも使用することができる。

【0069】〔インクジェット記録用インク〕インクジェット記録用インクは、親油性媒体や水性媒体中に前記アゾ染料を溶解及び／又は分散させることによって作製 50

することができる。好ましくは、水性媒体を用いる場合である。必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果害をしない範囲内において含有される。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤（湿潤剤）、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油溶性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相または水相に添加してもよい。

【0070】乾燥防止剤はインクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において該インクジェット用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、２－メチルー１，３－プロパンジオール、１，２，６－ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、２－ピロリドン、Ｎ－メチルー２－ピロリドン、１，３－ジメチルー２－イミダゾリジノン、Ｎ－エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、

3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインク中に10~50質量%含有することが好ましい。

【0071】浸透促進剤は、インクジェット用インクを紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。浸透促進剤としては、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に5~30質量%含有すれば通常充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0072】紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号明細書等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0073】褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁~137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含

れる化合物を使用することができる。

【0074】防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02~1.00質量%使用するのが好ましい。

【0075】pH調整剤としては、中和剤(有機塩基、無機アルカリ)を用いることができる。pH調整剤はインクジェット用インクの保存安定性を向上させる目的で、該インクジェット用インクがpH6~10と夏用に添加するのが好ましく、pH7~10となるように添加するのがより好ましい。

【0076】表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。尚、本発明のインクジェット用インクの表面張力は20~60mN/mが好ましく、25~45mN/mがより好ましい。また本発明のインクジェット記録用インクの粘度は、30mN/m以下が好ましい。更に20mN/m以下に調整することがより好ましい。界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルア릴エーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS(Air Products & Chemicals社)も好ましく用いられる。また、N,N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157636号の第(37)~(38)頁、リサーチディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0077】消泡剤としては、フッ素系、シリコーン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0078】本発明のアゾ染料を水性媒体に分散させる場合は、特開平11-286637号、特願平2000-78491号、同2000-80259号、同2000-62370号等の各公報記載のように、色素と油溶性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に分散したり、特願平2000-78454号、同2000-78491号、同2000-203856号、同2000-203857号等の各明細書

記載のように高沸点有機溶媒に溶解した本発明の染料を水性媒体中に分散することが好ましい。アゾ染料を水性媒体に分散させる場合の具体的な方法、使用する油性ポリマー、高沸点有機溶剤、添加剤及びそれらの使用量は、上記公報等に記載されたものを好ましく使用することができる。あるいは、アゾ染料を固体のまま微粒子状態に分散してもよい。

【0079】分散時には、分散剤や界面活性剤を使用することができる。分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、ミル方式（例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル等）、超音波方式、高圧乳化分散方式（高圧ホモジナイザー；具体的な市販装置としてはゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、DeBEE2000等）を使用することができる。上記のインクジェット記録用インクの調製方法については、先述の公報等以外にも特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特開平11-286637号、特願2000-87539号の各公報等に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

【0080】水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール）、グリコール誘導体（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル）、アミン（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリ

ン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン）及びその他の極性溶媒（例えば、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン）が含まれる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

【0081】本発明のインクジェット記録用インク100質量部中では、前記アゾ染料を0.2質量部以上10質量部以下含有するのが好ましい。また、本発明のインクジェット記録用インクには、前記アゾ染料とともに、他の着色剤を併用してもよい。2種類以上の着色剤を併用する場合は、着色剤の含有量の合計が前記範囲となっているのが好ましい。

【0082】本発明のインクジェット記録用インクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、マゼンタ色調インク、シアン色調インク、及びイエロー色調インクを用いることができ、また、色調を整えるために、更にブラック色調インクを用いてもよい。適用できるイエロー染料としては、任意のものを使用することができる。例えばカップリング成分（以降カプラー成分と呼ぶ）としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラズロンやピリドン等のようなヘテロ環類、開鎖型活性メチレン化合物類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分として開鎖型活性メチレン化合物類などを有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

【0083】適用できるシアン染料としては、任意のものを使用することができる。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、ピロロトリアゾールのようなヘテロ環類などを有するアゾメチン染料；シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料などのようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料などのようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；インジゴ・チオインジゴ染料などを挙げることができる。

【0084】これらの各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、シアンの各色を呈するもので

あってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げることができる。

【0085】〔インクジェット記録方法〕本発明のインクジェット記録方法は、前記インクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成する。

【0086】画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与えたり耐候性を改善する目的からポリマーラテックス化合物を併用してもよい。ラテックス化合物を受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよく、したがって添加する場所も受像紙中であっても、インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用してもよい。具体的には、特願2000-363090号、同2000-315231号、同2000-354380号、同2000-343944号、同2000-268952号、同2000-299465号、同2000-297365号の各明細書に記載された方法を好ましく用いることができる。

【0087】以下に、本発明のインクを用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体は、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシート of のいずれであってもよく、支持体の厚みは10~250 μ m、坪量は10~250g/m²が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレ

ンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

【0088】支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料が好ましく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレイ、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料が好ましく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

【0089】インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサライド、ポリアルキレンオキサライド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独又は2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらのなかでも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0090】インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942

号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0091】耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、特に3~10質量%であることが好ましい。

【0092】耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0093】界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0094】記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロ

イダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0095】バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0096】インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-1100666号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に添加しても、カールを防止することができる。

【0097】本発明のインクは、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0098】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

〔実施例1〕

（水性インクの調製）下記の成分を30~40℃で加熱しながら1時間攪拌した後、平均孔径0.8μm、直径

47mmのマイクロフィルターを用いて加圧濾過して、イ* *ンク液Aを調製した。

ーインク液Aの組成ー

・アゾ染料具体例 a-6	5 質量部
・ジエチレングリコール	9 質量部
・テトラエチレングリコールモノブチルエーテル	9 質量部
・グリセリン	7 質量部
・ジエタノールアミン	2 質量部
・水	70 質量部

【0099】アゾ染料を、下記表6に示すように変更した以外は、インク液Aの調製と同様にして、インク液B

～Lを調製した。
【0100】(画像記録及び評価)インク液A～Lを用いて、インクジェットプリンター(PM-700C、セイコーエプソン(株)製)で、フォト光沢紙(富士写真フイルム(株)製インクジェットペーパー、スーパーフォトグレード)に画像を記録した。得られた画像について、色相と光堅牢性および耐オゾンガス性を評価した。色相については、目視にて最良、良好及び不良の3段階で評価した。評価結果を下記表6に示す。下記表6中、○は色相が最良；△は良好であったことを示し、×は色

※R)を用いて測定した。色素残存率は、反射濃度が1、1.5、及び2.0の3点で測定した。評価結果を下記表6に示す。下記表6中、いずれの濃度においても色素残存率が80%以上の場合を○、2点が80%未満の場合を△、すべての濃度で80%未満の場合を×として示した。

【0102】耐オゾンガス性については、記録した直後の画像を、オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に24時間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター(モデル:OZG-EM-01)を用いて設定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合を○、1又は2点が70%未満を△、全ての濃度で70%未満の場合を×として、三段階で評価した。

【0103】

【表6】

相が不良であったことを示す。
【0101】光堅牢性については、記録した直後の画像濃度Ciを測定した後、ウェザーメーター(アトラスC.165)を用いて、画像にキセノン光(8万5千ルクス)を7日間照射した後、再び画像濃度Cfを測定し、キセノン光照射前後の画像濃度の差から色素残存率($\{(Ci-Cf)/Ci\} \times 100\%$)を算出し、評価した。画像濃度は反射濃度計(X-Rite310T※

インク	染料	色相	光堅牢性	耐オゾンガス性
A(本発明)	a-6	○	○	○
B(")	a-7	○	○	○
C(")	a-8	○	○	○
D(")	a-9	○	○	○
E(")	b-1	○	○	○
F(")	b-4	○	○	○
G(")	c-1	○	○	○
H(")	c-3	○	○	○
I(比較例)	比較染料1	△～○	×	×
J(")	" 2	×	△	×
K(")	" 3	△	△	×
L(")	" 4	○	△	×

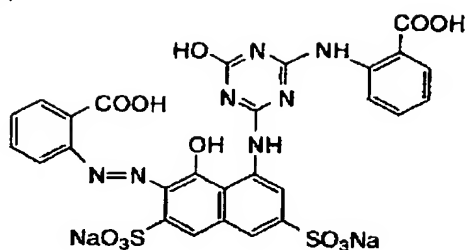
【0104】

【化7】

33

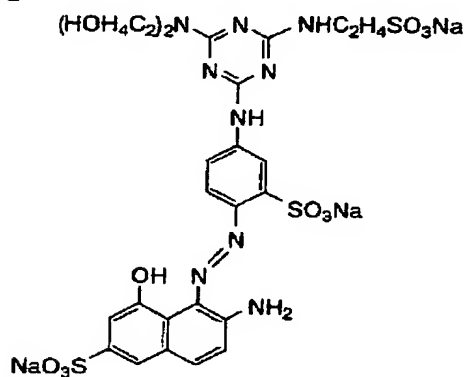
34

比較染料 1



*【0105】
【化8】

比較染料 2

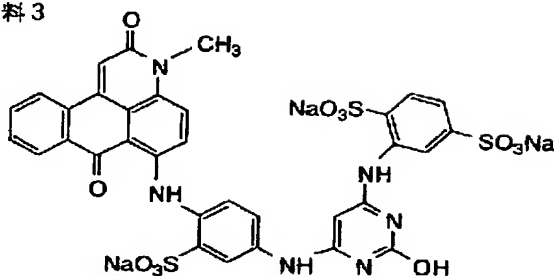


10

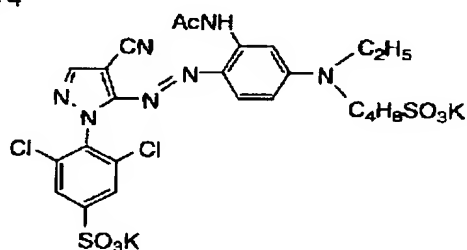
20

*

比較染料 3



比較染料 4



【0106】表6に示すように、本発明のインク液A～Hから得られたマゼンタ画像は、比較インク液I～Lから得られたマゼンタ画像よりも鮮明であった。また、本発明のインク液A～Hを用いて得られた画像は、光堅牢性、耐オゾンガス性が優れていた。

【0107】更に、インク液A～Hを用いて、インクジェットプリンター（PM-700C、セイコーエプソン（株）製）により、スーパーファイン専用光沢紙（MJ A4S3P、セイコーエプソン（株）製）に画像を記録した。得られた画像の色相と光堅牢性を評価したところ、いずれも表6と同様の結果が得られた。

【0108】

【発明の効果】本発明の画像形成用着色組成物は、三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する新規な染料を用いているので、色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与えることができる。特に、インクジェットなどの印刷用のインク、各種繊維の染色の為の染色液などの調製に好ましく用いられる。本発明の上記着色組成物を用いたインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法は、良好な色相を有し、しかも光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 FC01

2H086 BA15 BA33 BA56

4J039 BC03 BC05 BC07 BC12 BC19

BC20 BC32 BC33 BC36 BC40

BC50 BC51 BC54 BC55 BC57

EA34 EA35 EA44 GA24